

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Nevena Milčić

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2016.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Nevena Milčić

UTJECAJ pH VRIJEDNOSTI NA VELIČINSKU RASPODJELU PORA
RO/NF MEMBRANA

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada:

doc. dr. sc. Davor Dolar

Članovi ispitnog povjerenstva:

Doc. dr. sc. Davor Dolar

Doc. dr. sc. Šime Ukić

Dr. sc. Dajana Kučić

Zagreb, rujan 2016.

Ovaj rad izrađen je pod mentorstvom doc. dr. sc. Davora Dolara. Zahvaljujem mu što je uvijek bio na raspolaganju te na energiji koju je uložio u ovaj rad. Više od toga zahvaljujem mu što mi je ukazao da je logika ključ koji otvara mnoga vrata i motivirao me na rad.

Zahvaljujem roditeljima na velikoj podršci i razumijevanju tijekom cijelog obrazovanja te sestrama koje su mi uvijek bile dobar uzor.

Hvala kolegicama Ivi i Kristini na svim zabavnim trenucima i savjetima, bez njih bi ovo studiranje bilo nezamislivo.

SAŽETAK

Reverzna osmoza (RO) i nanofiltracija (NF) su tlačni membranski procesi koji se primjenjuju u širokom spektru industrijskih djelatnosti. Membranska karakterizacija je nužna za povezivanje poroznosti sa separacijskim svojstvima membrane. Veličinska raspodjela pora (VRP krivulja) daje kvantitativni opis raspona veličina pora u određenoj membrani i time pruža informaciju o veličini čestica koja može biti zadržana.

U ovom radu je ispitivan utjecaj pH vrijednosti 4, 7 i 10 na VRP krivulje komercijalno dostupnih RO (UTC-70HA, BW30, XLE) i NF (NF, NF90, NF270) membrana. Ispitivanje su vrijednosti fluksa permeata i faktora zadržavanja odabranih referentnih tvari te su iz eksperimentalno određenih parametara pomoću „SF-PF“ modela izračunate pripadajuće VRP krivulje.

Gusta NF90 i RO membrane imaju unimodalne VRP krivulje s maksimumom smještenim u rasponu 0,56 – 0,84 nm. Rahle NF i NF270 membrane imaju bimodalne VRP krivulje s glavinom pora smještenom u rasponu 0,72 – 0,82 nm i dodatnim pikom u rasponu 1,30 – 2,34 nm.

U usporedbi s pH 4, pri pH vrijednostima 7 i 10 maksimumi VRP krivulja blago su pomaknuti prema manjim veličinama pora (za UTC-70HA, XLE, NF i NF90 membranu) i/ili postoji manji efektivni broj pora (za BW30, XLE i NF270 membranu). To se objašnjava sužavanjem pora pri višim pH vrijednostima do kojeg dolazi uslijed elektrostatskih odbijanja među istovrsno nabijenim funkcionalnim skupinama u površinskom selektivnom sloju membrana.

Ključne riječi: reverzna osmoza, nanofiltracija, VRP krivulje, veličina pora, pH vrijednost

SUMMARY

Reverse osmosis (RO) and nanofiltration (NF) are pressure-driven membrane processes which can be used in wide range of industrial activities. Membrane characterization is necessary for connecting porosity with membrane separation properties. Pore size distribution (PSD curve) gives quantitative description of membranes' pore size range and provides information about the particle size that can be retained.

In this work the effect of pH value 4, 7 and 10 on PSD curves of commercially available RO (UTC-70HA, BW30, XLE) and NF (NF, NF90, NF270) membranes was studied. Values of permeate flux and retention factor of selected markers were tested, and from the experimentally obtained parameters with "SF-PF" model related PSD curves were calculated.

Dense NF90 and RO membranes have unimodal PSD curves, with a maximum located in a range from 0.56 – 0.84 nm. Loose NF and NF270 membranes have bimodal PSD curves, with the majority of the pores located in a range from 0.72 – 0.82 nm, with an additional peak in a range from 1.30 – 2.34 nm.

In comparison with pH 4, at pH values of 7 and 10, peaks of PSD curves are slightly moved towards the smaller pores (for UTC-70HA, XLE, NF and NF90 membrane), and/or exists a lower effective number of the pores (for BW30, XLE and NF270 membranes). It can be explained by narrowing of the pores at higher pH values, occurring due to electrostatic repulsion between homogeneous charged functional groups in a surface active layer.

Keywords: reverse osmosis, nanofiltration, PSD curve, pore size, pH value

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. OPĆI DIO	2
2.1. Membranski separacijski postupci	2
2.1.1. Tlačni membranski procesi.....	3
2.1.1.1. Nanofiltracija i reverzna osmoza	3
2.2. Karakterizacija membrana.....	4
2.2.1. Membranska poroznost.....	5
2.2.2. „SF-PF“ model	6
2.2.3. Veličinska raspodjela pora.....	7
3. EKSPERIMENTALNI DIO	10
3.1. Uređaji za mjerenje	10
3.2. Membrane.....	11
3.3. Postupak i uvjeti rada	12
3.4. Karakterizacija membrana s modelnim otopinama	14
3.4.1. Ispitivanje membrana otopinama markera	14
3.4.2. Ispitivanje membrana otopinom natrijevog klorida.....	15
4. REZULTATI I RASPRAVA	16
4.1. Praćenje fluksa demineralizirane vode.....	16
4.2. Ispitivanje membrana otopinom natrijevog klorida	17
4.3. VRP krivulje.....	18
4.3.1. Izračun VRP krivulja i efektivnog broja pora.....	18
4.3.2. VRP krivulje RO membrana.....	22
4.3.3. VRP krivulje NF membrana	23
4.3.4. VRP krivulje pri ispitivanim pH vrijednostima.....	24

4.3.4.1. VRP krivulje RO membrana	24
4.3.4.2. VRP krivulje NF membrana	27
5. ZAKLJUČAK.....	32
6. POPIS SIMBOLA I OZNAKA	34
7. LITERATURA	36
8. ŽIVOTOPIS.....	39

1. UVOD

Membranske tehnologije zasnivaju se na postupcima odjeljivanja sastojaka otopina ili suspenzija pomoću membrana, a učinkovitost odvajanja ovisi o svojstvima i ponašanju membrana. Reverzna osmoza (RO) i nanofiltracija (NF) su vrlo učinkoviti tlačni membranski procesi koji imaju ključnu ulogu u širokom spektru industrijskih djelatnosti.

Zbog različitih primjena postoji čitav niz izvedba membrana koje se mogu značajno razlikovati po svojoj strukturi i ujedno funkcionalnosti. Komercijalno dostupne membrane su karakterizirane preko nazivnih svojstava definiranih od strane proizvođača, ali daljnja ispitivanja vode detaljnijoj karakterizaciji i iznalaženju optimalnih uvjeta rada. Membranska karakterizacija je nužna za povezivanje strukturnih membranskih svojstava, tj. poroznosti sa svojstvima membranske separacije. Pojam poroznosti membrana obuhvaća prije svega veličinu pora, veličinsku raspodjelu pora (VRP krivulje) i efektivni broj pora.

Promjena radnih uvjeta može više ili manje utjecati na separacijsku sposobnost membrana. Cilj ovog rada bio je ispitati utjecaj pH vrijednosti 4, 7 i 10 pojne otopine na VRP krivulje komercijalno dostupnih RO (UTC-70HA, BW30, XLE) i NF (NF, NF90, NF270) membrana.

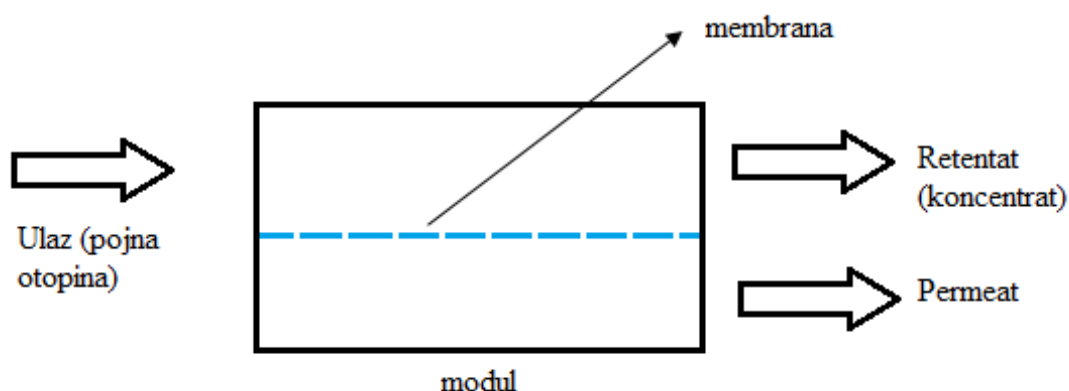
Vrijednosti fluksa permeata i faktora zadržavanja najviše ovise o poroznosti membranske strukture. Ti eksperimentalno određeni parametri dovedeni su u vezu s poroznošću pomoću „SF-PF“ modela prijenosa tvari kroz pore. Pomoću tog modela matematički su izračunate VRP krivulje i efektivni broj pora koji su dalje analizirani.

2. OPĆI DIO

2.1. Membranski separacijski postupci

Membranske tehnologije zasnivaju se na postupcima odjeljivanja sastojaka otopina ili suspenzija pomoću membrana. Membrana je srce svakog membranskog postupka i definira se kao tanak, čvrst film koji dijeli dvije faze i/ili djeluje kao fizikalna pregrada međufaznom prijenosu tvari [1]. Membrana je pasivan ili mnogo češće aktivan funkcionalan materijal jer, osim što zadržava čestice na temelju veličine pora, igra važnu ulogu u mehanizmu zadržavanja radi vlastitog naboja (NF membrane) ili interakcija s komponentama (RO membrane) [2].

Shematski prikaz razdjeljivanja ulazne struje (pojne otopine) na retentat (koncentrat, koncentriranu otopinu) i permeat dan je slikom 1. Permeat, tj. skoro čista voda je dio ulazne struje oslobođen od prisutnih tvari, a retentat onaj dio u kojem su iste te komponente zadržane i na taj način višestruko koncentrirane. Proizlazi da se membranski postupci mogu koristiti za pročišćavanje ili koncentriranje pojnih otopina, ovisno o tome koja nam je struja potrebna.



Slika 1. Shematski prikaz membranskog separacijskog postupka

Membranski postupci klasificiraju se prema pokretačkoj sili procesa, mehanizmu zadržavanja čestica, membranskoj strukturi i fazama u kontaktu. Pokretačka sila procesa može biti razlika aktiviteta, tj. koncentracija (Δc), tlakova (Δp), temperatura (ΔT) ili električnog potencijala (ΔE) [1, 2].

2.1.1. Tlačni membranski procesi

Membranske tehnologije nalaze svoju primjenu u širokom spektru industrijskih djelatnosti: desalinacija morske vode, obrada pitkih voda, obrada procesnih i otpadnih voda, farmaceutska industrija, prehrambena industrija, energetika itd. [1, 3].

Najveću praktičnu primjenu imaju tlačni membranski postupci, koji se koriste pri relativno niskim koncentracijama otopljenih tvari [1, 2]. Pokretačka sila je primijenjeni tlak koji uzrokuje prolazak otapala i različitih otopljenih čestica kroz membranu, dok su druge čestice zadržane do određenog stupnja, ovisno o strukturi membrane.

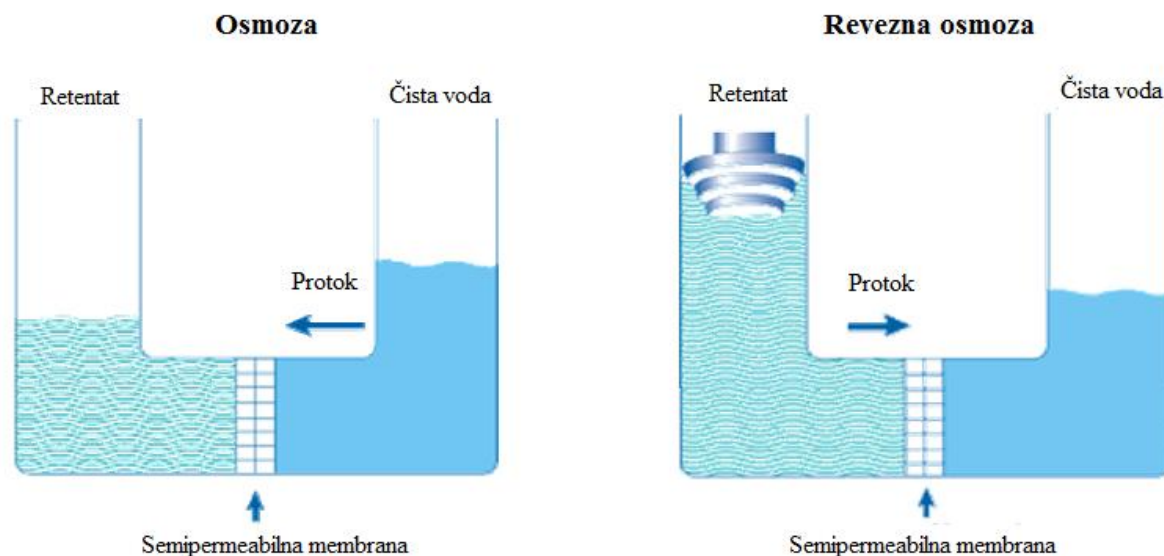
Veličina čestica otopljenih tvari te kemijska svojstva otopine uvjetuju odabir membrana odnosno potrebnu strukturu membrana definiranu veličinom pora i veličinskom raspodjelom pora (VRP krivuljama). Prema strukturi upotrijebljenih membrana razlikujemo mikrofiltraciju (MF), ultrafiltraciju (UF), NF i RO [1].

Uspoređujući postupke od MF do RO, smanjuje se veličina separiranih čestica na račun smanjenja veličine pora. Budući da se tako povećava i hidrodinamički otpor, iz proporcionalnosti tlaka i fluksa slijedi da radni tlak mora rasti kako bi se zadržao isti fluks [1, 2].

2.1.1.1. Nanofiltracija i reverzna osmoza

Nanofiltracija i RO su tlačni membranski postupci koji se koriste kod separacije niskomolekulnih tvari poput anorganskih soli ili malih organskih molekula, npr. šećera. Budući da su temeljni principi ovih postupaka jednaki, mogu se smatrati istim procesom.

Ako se između dviju otopina različitih koncentracija nalazi membrana propusna za otapalo ali nepropusna za molekule otopljene tvari, zbog razlike kemijskog potencijala otapalo će putovati iz razrijeđene u koncentriranu otopinu do uspostavljanja osmotske ravnoteže, tj. do izjednačenja hidrostatskog tlaka kolone s otopinom i osmotskog tlaka pri čemu dolazi do razrjeđenja (slika 2., lijevo). Ukoliko se na otopinu primijeni tlak veći od osmotskog, otapalo putuje iz koncentrirane u razrijeđenu otopinu, na čemu se temelji princip rada RO i NF (slika 2., desno) [2, 4].



Slika 2. Shematski prikaz osmoze i reverzne osmoze

U RO se koriste kompozitne membrane guste („dense“) strukture pri tlakovima 20-40 bar za bočatu odnosno 40-80 bar za morsku vodu. Mehanizam zadržavanja RO membrana je kombinacija zadržavanja čestica po veličini (efekt prosijavanja) te mehanizma otapanja/difuzije.

U NF se koriste kompozitne membrane mikroporozne strukture pri tlakovima 5-20 bar. Mehanizam zadržavanja NF membrana je istovrstan RO membranama uz dodatak elektrokemijskog učinka, tj. elektrostatskog odbijanja. NF membrane su negativno nabijene i mrežasta struktura im je otvorenija u odnosu na RO membrane, što rezultira slabijim zadržavanjem jednovalentnih iona, ali visokim zadržavanjem dvovalentnih [1, 2].

2.2. Karakterizacija membrana

Budući da membranske tehnologije kao separacijski postupci pronalaze primjenu u širokom spektru industrijskih djelatnosti, postoji čitav niz specifičnih membrana koje se mogu značajno razlikovati po svojoj strukturi te ujedno funkcionalnosti. Membrane je potrebno karakterizirati kako bi se njihova strukturna svojstva, npr. veličina pora i VRP krivulje, povezali sa svojstvima membranske separacije [3]. Metode karakterizacije mogu se podijeliti u radne parametre, morfološke parametre i naboj [2].

2.2.1. Membranska poroznost

Pod pojmom pore podrazumijeva se šupljina u polimernom membranskom materijalu kroz koju se kapljevina može transportirati pod utjecajem pokretačke sile [5]. Pore se mogu karakterizirati kao mreža međusobno povezanih međumolekulskih šupljina bilo kojeg oblika koje čine otvorene ili zatvorene putove za kapljevinu [6].

Separacijska svojstva membrana, koeficijent zadržavanja i fluks najviše ovise o membranskoj poroznosti, točnije poroznosti gornjeg selektivnog sloja membrane [2].

Fluks je definiran kao volumen što prolazi kroz jediničnu površinu membrane u jedinici vremena, proporcionalan je pokretačkoj sili (primijenjenom tlaku) i upućuje na produktivnost membrane:

$$J = B(p - \Delta\Pi) \quad (1)$$

gdje je:

p – radni tlak,

$\Delta\Pi$ – razlika osmotskog tlaka ulazne otopine i permeata i

B – veličina koja karakterizira membranu i ovisi o svojstvima membrane te međudjelovanju membrane i komponenata otopine.

Koeficijent zadržavanja (R_f) definiran je kao omjer koncentracija retentata i ulazne otopine te upućuje na selektivnost membrane:

$$R_f = \frac{\gamma_{ul} - \gamma_{izl}}{\gamma_{ul}} \quad (2)$$

gdje je:

γ_{ul} [mg L⁻¹] – koncentracija ulazne otopine i

γ_{izl} [mg L⁻¹] – koncentracija permeata.

Membranska poroznost uobičajeno se opisuje veličinom pora, VRP krivuljama, brojem, gustoćom i duljinom pora te faktorom savijenosti. Budući da prevladava mehanizam zadržavanja čestica po veličini, pri karakterizaciji poroznosti najvažnije je definirati veličinu pora i VRP krivulje.

Takva karakterizacija može se provesti pomoću fizikalnih (izravnih) i neizravnih metoda. Fizikalne metode (npr. mikroskopska i spektroskopska metoda) koriste se za karakterizaciju membrana relativno većih pora (MF i UF membrana), dok se za membrane pora manjih od 1 nm (NF i RO membrane) nisu pokazale toliko pogodnima. Neizravne metode se temelje na prijenosu referentnih tvari (markera) kroz membrane te pomoću postavljenog matematičkog modela povezuju fluks permeata i faktor zadržavanja s membranskom poroznošću [2].

2.2.2. „SF-PF“ model

„SF-PF“ model (engl. *Surface Force – Pore Flow*) je dvodimenzijski model prijenosa tvari kroz pore cilindričnog oblika uslijed djelovanja površinskih sila koji su razvili Matsuura i Sourirajan. Prema modelu mehanizam zadržavanja na membrani određuju ravnotežni i kinetički učinak.

Ravnotežni učinak temelji se na Sourirajanovom konceptu preferencijalne sorpcije jedne komponente otopine u blizini membranske površine [2]. To se ustvari odnosi na otapalo koje se preferencijalno sorbira uslijed stvaranja slabih kemijskih veza, otapanja unutar membranskih struktura ili uspostavljanja koncentracijskog gradijenta na granici faza čvrsto-kapljevito [3].

Uslijed kinetičkog učinka dolazi do uspostavljanja kapilarnog toka odnosno permeabilnosti otapala i čestica kroz pore membrana. Model pretpostavlja transport uslijed viskoznog strujanja mehanizmom difuzije i konvekcije, uzrokovan inercijskim silama, silama trenja i gradijentom kemijskog potencijala između molekula otapala i čestica [7]. Kinetički učinak također ovisi o strukturi molekula te veličinskom odnosu molekula i pora.

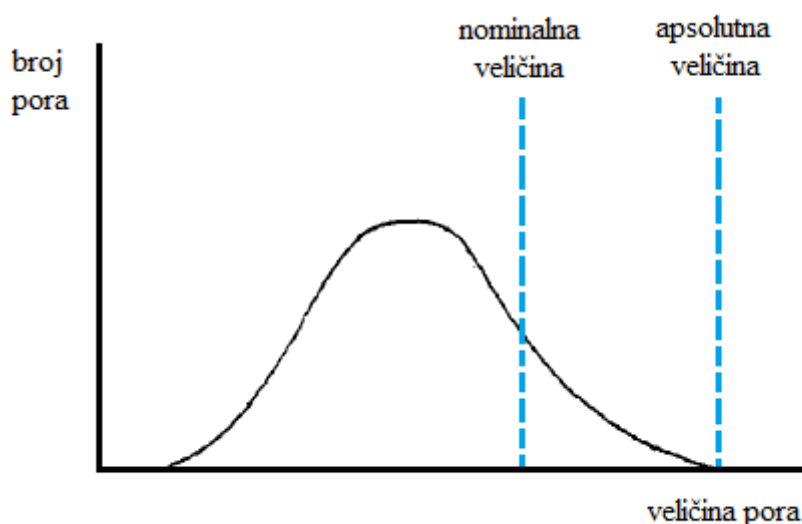
Površinsko međudjelovanje membrane i otapala opisano je elektrostatskim silama ili Lennard-Jonesovim funkcijama površinskih potencijala, a prijenos otopljenih tvari i otapala opisan je odgovarajućim jednadžbama prijenosa tvari kroz poru.

Pomoću modela računa se koeficijent zadržavanja ($R_{\text{rač}}$) koji usporedbom s eksperimentalnim vrijednostima (R_{eksp}) omogućuje procjenu prosječne veličine pora i VRP u površinskom selektivnom sloju membrane [2].

2.2.3. Veličinska raspodjela pora

Budući da nisu sve pore u RO i NF membranama iste veličine već odgovaraju određenom rasponu veličina, važno svojstvo za membransku karakterizaciju je VRP krivulja. VRP krivulja daje kvantitativni opis raspona veličina pora u određenoj membrani i time pruža točniju informaciju o veličini čestica koja može biti zadržana na membrani od same veličine pora.

Shematski prikaz VRP krivulje dan je slikom 3. Membrana je karakterizirana nominalnom i apsolutnom veličinom pora. Nominalna veličina pora zadržava 95 ili 98% čestica jednakih ili većih od dane pore, dok apsolutna zadržava sve veće ili jednake čestice [1].



Slika 3. Shematski prikaz općenite VRP krivulje membrane

Košutić i sur. (2006) [8] ispitivali su porozne karakteristike RO i NF membrana bez postavljanja teorijskih modela morfologije gornjeg aktivnog sloja. Iz ovisnosti tlaka i fluksa određena su dva karakteristična parametra: osjetljivosti gornjeg aktivnog sloja na tlak i permeabilnost čiste vode. Grupiranje membrana prema njihovoj poroznosti korištenjem eksperimentalno određenih parametara bez pretpostavljanja matematičkog modela opravdano je povezivanjem parametara s VRP i efektivnim brojem pora. Membrane su razvrstane u tri skupine: rahle NF, guste NF i RO membrane. VRP krivulje RO membrana su unimodalne s glavnim pikom za XLE membranu smještenim oko 0,62 nm. VRP krivulja guste NF90 membrane je također unimodalna s maksimumom smještenim oko 0,81 nm. VRP krivulje

rahljih NF membrana su bimodalne s dva jasno odvojena pika. Glavni pik za NF270 membranu je smješten oko veličine 0,90 nm, a dodatni oko 1,56 nm.

Košutić i sur. (2007) [9] ispitivali su učinkovitost uklanjanja antibiotika iz modelnih otpadnih voda pomoću RO/NF membrana. Dobivene VRP krivulje za rahle NF, guste NF i RO membrane vrlo su slične onima opisanim u prethodnom odlomku. Maksimum VRP krivulje XLE membrane smješten je oko 0,67 nm, a NF90 membrane oko 0,82 nm. U radu je pokazano da zadržavanje antibiotika s RO i gustim NF membranama najviše ovisi o veličini pora i VRP krivuljama budući da pri separaciji prevladava mehanizam zadržavanja čestica po veličini. Zadržavanje za RO i guste NF membrane u većini slučajeva veće je od 98,5% zbog većeg broja manjih pora i uglavnom unimodalnih raspodjela. Rahle NF membrane nisu se pokazale pogodnima za uklanjanje antibiotika iz onečišćenih voda jer imaju veću srednju veličinu pora i raspodjela je bimodalna. Do sličnih zaključaka došli su Dolar i sur. (2012) [10] pri laboratorijskom ispitivanju učinkovitosti RO i NF membrana u uklanjanju veterinarskih antibiotika. Zbog manjih pora i unimodalnih raspodjela RO i guste NF membrane zadržavaju više od 95% molekula svih ispitivanih veterinarskih antibiotika, dok su rahle NF membrane pogodne samo za zadržavanje antibiotika većih dimenzija molekula. Maksimum VRP krivulje XLE membrane smješten je oko 0,89 nm a NF90 membrane oko 0,90 nm. Glavni pik za NF270 membranu smješten je oko veličine 1,10 nm, a za NF oko 1,04 nm, dok se sporedni nalazi u rasponu veličina 1,30-2,10 nm.

Dolar i sur. (2011) [11] pokazali su da VRP krivulje, osim što daju informaciju o poroznosti membrana, mogu ukazivati na stabilnost membrana. Određivanje VRP u nekoliko serija tijekom trajanja eksperimentalnog rada omogućuje praćenje promjena u strukturi površinskog selektivnog sloja. U radu su sve ispitivane membrane pokazale dovoljnu stabilnost, osim NF270 membrane koja je pokazala kontinuirani rast veličine pora tokom eksperimentalnog rada. Maksimum VRP krivulje XLE membrane smješten je na veličini 0,88 nm, a NF90 membrane na veličini 0,79 nm. Glavni pik za NF270 membranu smješten je oko veličine 0,70 nm, a za NF oko 0,72 nm, dok se sporedni nalazi u rasponu veličina 1,32-2,03 nm.

Nghiem (2005) [12] je ispitivao NF membrane otopinama markera i pomoću modela prijenosa tvari kroz pore dobio srednje vrijednosti veličina pora koje iznose oko 0,68 nm za NF90 i 0,82 nm za NF270 membranu.

Hilal i sur. (2005) [13] su iste te membrane karakterizirali pomoću atomske mikroskopske metode (AFM). Trodimenzionalne slike visoke rezolucije s vidljivim porama služile su za određivanje veličine pora i VRP krivulja, pomoću kojih je potom opisana poroznost membrana. U svakoj membrani izmjereno je 50 pora, a VRP krivulje opisane su log-normalnom distribucijom. Maksimum VRP krivulje NF90 membrane dobiven je na veličini 0,55 nm sa standardnom devijacijom od 0,126 nm, a NF270 membrane na veličini 0,71 nm sa standardnom devijacijom 0,14 nm. Također je dobiveno da NF270 membrana ima manji broj pora u odnosu na NF90 membranu.

Drewes i sur. (2010) [14] ispitivali su utjecaj membranskog blokiranja na svojstva i sposobnost zadržavanja NF90 i NF270 membrana. Karakterizacija je provedena praćenjem organskih markera različitih veličina te su, između ostalog, određeni efektivni broj pora i VRP krivulje prije i poslije membranskog blokiranja. Efektivna veličina pora NF90 membrane nakon blokiranja se smanjila, odnosno membransko blokiranje utjecalo je na mehanizam isključenja po veličini. Za NF270 membranu nakon blokiranja računski je dobivena veća efektivna veličina pora jer su faktori zadržavanja bili niži, što je moguće objasniti koncentracijskom polarizacijom.

Schäfer i sur. (2010) [15], ali i neki drugi autori [16, 17], istaknuli su kako pH vrijednost može utjecati na poroznost membrana, tj. „otvorenost“ njihove strukture, jer uslijed promjene pH vrijednosti može doći do disocijacije funkcionalnih grupa površinskog selektivnog sloja što rezultira promjenama u veličini pora.

U ovom radu ispitivan je utjecaj pH vrijednosti (4, 7 i 10) na VRP krivulje komercijalno dostupnih RO i NF membrana. Iako proizvođači korištenih membrana navode nazivna svojstva i uvjete pri kojima one mogu biti korištene, uključujući pH raspon u kojemu bi trebale biti učinkovite, za potpunu karakterizaciju i iznalaženje optimalnih uvjeta rada nužno je provesti eksperimente.

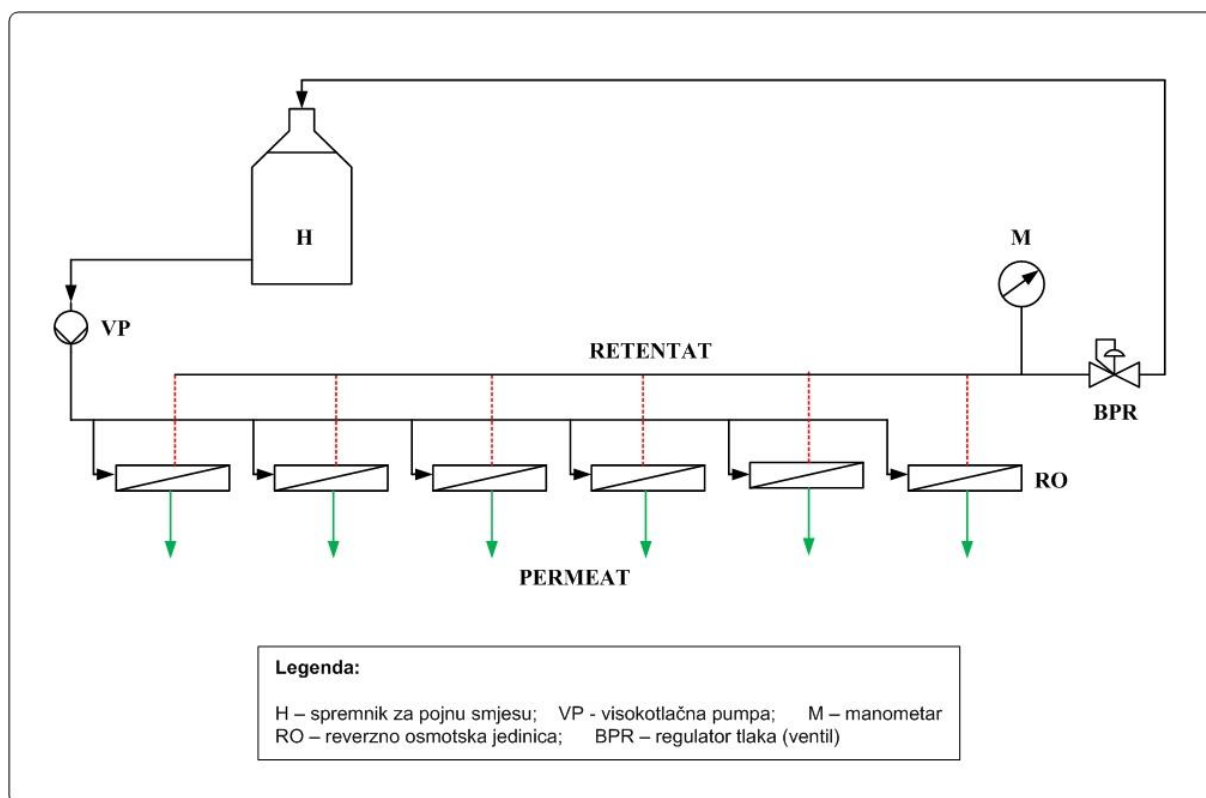
3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Uređaji za mjerenje

Laboratorijski RO uređaj

Ispitivanja su provedena na laboratorijskom RO/NF uređaju shematski prikazanom na slici 4. Uređaj se sastoji od šest paralelno spojenih membranskih jedinica koje su napravljene od inoks čelika, a u svakoj od njih nalazi se membrana površine $11,0 \text{ cm}^2$. Tijelo jedinice građeno je od gornjeg i donjeg dijela, a između se nalazi membrana.

Kapljevina (voda/otopina) se iz spremnika pomoću visokotlačne pumpe potiskuje u jedinice prema membranama koje selektivno zadržavaju retentat, a propuštaju permeat. Uređaj sadrži manometar za praćenje tlaka te ventil za regulaciju tlaka.



Slika 4. Shematski prikaz laboratorijskog RO/NF uređaja

Analizator ugljika

Masena koncentracija ukupnog organskog ugljika (UOU, mg C L^{-1}) u pojnim otopinama markera i permeatu određivana je na analizatoru ugljika (TOC- V_{WS} , Shimadzu, Japan). Ugljik uz fosforu kiselinu i persulfat pod utjecajem UV zračenja daje ugljikov dioksid koji se zatim određuje nedisperzivnom infracrvenom analizom. Površina ispod pika signala ugljičnog dioksida se prevodi u koncentraciju ukupnog organskog ugljika korištenjem unaprijed pripremljene baždarne krivulje. Svaki uzorak analizirao se po potrebi tri do pet puta, a korištene su baždarne krivulje $0 - 5 \text{ mg C L}^{-1}$ i $5 - 75 \text{ mg C L}^{-1}$.

Konduktometar

Za određivanje vodljivosti [$\mu\text{S cm}^{-1}$] ulazne otopine i permeata natrijevog klorida koristio se konduktometar *Schott Instruments Lab 960* (Njemačka).

3.2. Membrane

Ispitivanje je provedeno s tri RO i tri NF membrane od proizvođača *Toray* i *Dow-Filmtec*. U tablicama 1–3 prikazane su glavne karakteristike membrana. Granična molekulska masa komponente (MWCO, engl. *Molecular weight cut-off*) definira se kao molekulska masa komponente koju membrana može zadržati u količini većoj od 90% i određuje se različitim organskim spojevima pri neutralnom pH [2].

Tablica 1. Karakteristike ispitivanih membrana

Ime membrane	Tip membrane	Vrsta polimera	Proizvođač
UTC-70HA ¹	RO	Poliamid	<i>Toray</i>
BW30 ²	RO	Poliamid	<i>Dow-Filmtec</i>
XLE ³	RO	Poliamid	<i>Dow-Filmtec</i>
NF	NF	Polipiperazin amid	<i>Dow-Filmtec</i>
NF90	NF	Poliamid NF	<i>Dow-Filmtec</i>
NF270	NF	Polipiperazin amid	<i>Dow-Filmtec</i>

¹ *Ultra-thin composite*

² *Brackish water*

³ *Extra low energy*

Tablica 2. Svojstva ispitivanih RO membrana prema proizvođaču

Svojstvo	UTC-70HA	BW30	XLE
Radni tlak / bar	5,0	15,5	6,9
Radna temperatura / °C	25	25	25
Koncentracija NaCl / mg L ⁻¹	500	2000	500
Faktor zadržavanja NaCl / %	99	99,5	99
Fluks permeata / L m ⁻² h ⁻¹	39,6	60,9	51,3
Maksimalni radni tlak / bar	41,0	41,0	41,0
Maksimalna radna temperatura / °C	45	45	45
Dozvoljena pH vrijednost	2 – 11	2 – 11	2 – 11
MWCO / Da	100	100	100

Tablica 3. Svojstva ispitivanih NF membrana prema proizvođaču

Svojstvo	NF	NF90	NF270
Radni tlak / bar	8,9	4,8	4,8
Radna temperatura / °C	25	25	25
Koncentracija MgSO ₄ / mg L ⁻¹	2000	2000	2000
Faktor zadržavanja MgSO ₄ / %	0,98	> 0,97	> 0,97
Fluks permeata / L m ⁻² h ⁻¹	56,1	41,7	51,3
Maksimalni radni tlak / bar	41,0	41,0	41,0
Maksimalna radna temperatura / °C	45	45	45
Dozvoljena pH vrijednost	3 – 11	2 – 11	2 – 11
MWCO / Da	200 – 300	100 – 200	150 – 200

3.3. Postupak i uvjeti rada

Membrane su postavljene u reverzno osmotske i nanofiltracijske jedinice te su isprane s otprilike 15 L demineralizirane vode, bez tlaka, kako bi se uklonilo sredstvo za konzerviranje. Zatim je provedena tlačna stabilizacija membrana propuštanjem demineralizirane vode 2 sata pri tlaku od 15 bar. Voda je potom cirkulirala uređajem sat vremena pri radnom tlaku od 10 bar.

Izmjerena je temperatura pojne otopine, a permeat je prikupljan 5 min te mu je određena masa. Na temelju tih podataka izračunat je fluks vode J [$\text{L m}^{-2} \text{h}^{-1}$]. Potom je uređajem 30 minuta cirkulirala modelna otopina (otopina markera ili natrijevog klorida). Fluks J [$\text{L m}^{-2} \text{h}^{-1}$] i protok PR [g h^{-1}] također su određeni računski iz mase, temperature i vremena prikupljanja permeata.

Uzorci pojne otopine i permeata markera ispitivani su na analizatoru ugljika, a natrijevog klorida konduktometrom, iz čega su računski pomoću jednadžbe (1) dobivene vrijednosti R_f .

Između svake modelne otopine uređaj je ispiran demineraliziranom vodom te je određivan fluks vode.

Ispitivanje je na opisani način provedeno za svaki marker na svim membranama pri tri različite pH vrijednosti (4, 7 i 10). Ispitivanja su vršena pri sobnoj temperaturi i radnom tlaku 10 bar, a pH vrijednosti su namještene pomoću otopina NaOH ($0,5 \text{ mol dm}^{-3}$) i HCl ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$). Dobava ulazne otopine iznosila je 750 mL min^{-1} , a površina membrana $11,0 \text{ cm}^2$. Svaki pokus trajao je oko 2 sata.

Protok, tj. produktivnost membrane PR [g h^{-1}] je izračunat pomoću formule:

$$PR = \frac{m}{t} * k \quad (3)$$

gdje je:

m [g] – masa permeata,

t [h] – vrijeme sakupljanja permeata i

k – korekcijski faktor viskoznosti i gustoće na 25°C .

Fluks J [$\text{L m}^{-2} \text{h}^{-1}$] je izračunat pomoću formule:

$$J = \frac{PR}{\rho * A} \quad (4)$$

gdje je:

ρ – gustoća vode pri 25°C , $\rho = 1 \text{ g cm}^{-3}$ i

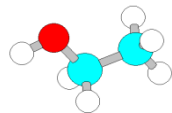
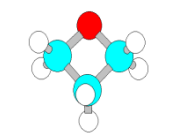
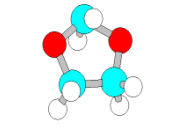
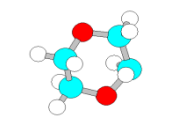



A [m^2] – radna površina membrane.

3.4. Karakterizacija membrana s modelnim otopinama

3.4.1. Ispitivanje membrana otopinama markera

Za određivanje utjecaja pH vrijednosti na VRP krivulje korištene su otopine markera (referentnih tvari). U tablici 4. su dane osnovne karakteristike markera.

Tablica 4. Osnovna svojstva markera

Marker	Molekulska struktura	Formula	M / g mol ⁻¹	D _{eff} / nm
Etanol		C ₂ H ₅ OH	46,07	0,425
1,3 – trimetilen oksid		C ₃ H ₆ O	58,08	0,404
1,3-dioksolan		C ₃ H ₆ O ₂	74,08	0,334
1,4- dioksan		C ₄ H ₈ O ₂	88,11	0,551
12-kruna-4 ⁴		C ₈ H ₁₆ O ₄	176,21	0,913
15-kruna-5 ⁵		C ₁₀ H ₂₀ O ₅	220,27	1,049
18-kruna-6 ⁶		C ₁₂ H ₂₄ O ₆	264,32	1,081

⁴ 1,4,7,10-tetraoksaciklo dodekan

⁵ 1,4,7,10,13-pentaoksaciklo pentadekan

⁶ 1,4,7,10,13,16-heksaoksaciklo oktadekan

Kao markeri korištene su u vodi neionizirane cikličke organske tvari (izuzev lančastog etanola) čije su molekule oblika diska. Za svaki marker određene su vrijednosti fluksa J i protoka PR te faktora zadržavanja R_f na svih 6 membrana pri tri pH vrijednosti (4, 7 i 10). Ulazne koncentracije markera bile su 100 mg L^{-1} .

3.4.2. Ispitivanje membrana otopinom natrijevog klorida

Faktor separacije natrijevog klorida određivan je tri puta, prije rada na pojedinoj pH vrijednosti, radi određivanja nazivnih svojstava membrana. Ulazna koncentracija otopina bila je 500 mg L^{-1} . Podatci o koncentraciji pojne otopine i koncentraciji permeata dobiveni su konduktometrijski te su izračunate vrijednosti fluksa permeata i faktora separacije.

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Praćenje fluksa demineralizirane vode

Tijekom rada mjeren je fluks demineralizirane vode kroz membrane pri radnom tlaku 10 bar u neutralnom pH području prije svakog ispitivanja membrana modelnim otopinama. Dobiveni podaci za pojedine membrane statistički su obrađeni i prikazani tablicom 5.

Tablica 5. Fluks demineralizirane vode kroz RO/NF membrane

	Membrana	UTC-70HA	BW30	XLE	NF	NF90	NF270
pH = 4	$J, \text{L m}^{-2} \text{h}^{-1}$	59,11	48,97	97,36	89,85	103,04	159,44
	S.D.	2,68	2,10	5,77	3,59	9,51	5,50
pH = 7	$J, \text{L m}^{-2} \text{h}^{-1}$	54,57	46,15	86,41	83,91	89,92	149,95
	S.D.	2,13	2,14	2,70	2,74	4,07	4,39
pH = 10	$J, \text{L m}^{-2} \text{h}^{-1}$	52,96	45,33	83,60	87,45	85,63	155,88
	S.D.	2,36	1,32	1,66	4,70	2,81	8,39

S.D. – standardna devijacija (N=8)

Srednje vrijednosti fluksa razlikuju se za sve ispitivane membrane, što upućuje na različitu poroznost površinskog selektivnog sloja membrana. Vrijednost fluksa veća je što su pore veće i što je njihov efektivan broj veći. BW30 i UTC-70HA membrane imaju najmanje i slične vrijednosti fluksa jer su to tipične RO membrane koje imaju najmanje pore. XLE membrana također spada među RO membrane, ali u usporedbi s drugima ima veće vrijednosti fluksa zbog znatno većeg efektivnog broja pora [10, 11].

Kod membrana NF i NF270 dobivene su veće vrijednosti fluksa od svih ostalih membrana, što je rezultat njihove rahle i otvorene strukture. U međusobnoj usporedbi rahlih NF membrana, veće vrijednosti fluksa demineralizirane vode ima NF270 membrana radi većih pora i većeg efektivnog broja pora. Gusta NF90 membrana ima manji fluks od rahlih membrana zbog pora manjih dimenzija u površinskom selektivnom sloju [10, 11].

Ispitivane membrane nisu pokazale velike oscilacije u vrijednostima fluksa demineralizirane vode tijekom rada pri pojedinim pH vrijednostima, stoga se smatra da su bile stabilne, tj. da nije došlo do većih promjena u površinski aktivnom sloju.

4.2. Ispitivanje membrana otopinom natrijevog klorida

Nazivna svojstva membrana ispitivana su u neutralnom pH području otopinom natrijevog klorida prije rada na pojedinoj pH vrijednosti. Određeni su fluks i faktor zadržavanja, a srednje vrijednosti i odstupanja dani su u tablici 6.

Tablica 6. Vrijednosti fluksa i faktora zadržavanja NaCl za RO/NF membrane

Membrana	UTC-70HA	BW30	XLE	NF	NF90	NF270
$J, L m^{-2} h^{-1}$	47,33	37,63	81,65	78,83	77,47	142,96
S.D.	2,85	1,05	7,96	1,78	10,28	1,75
$R_f, \%$	93,16	91,63	94,72	57,71	87,29	38,59
S.D.	1,22	1,01	0,25	1,05	2,65	5,23

S.D. – standardna devijacija (N = 3)

RO membranama su dobivene visoke vrijednosti faktora zadržavanja natrijevog klorida, tj. iznad 90%. To je nešto niže od vrijednosti koje navode proizvođači (više od 99,5% za BW30 odnosno 99% za XLE i UTC-70HA membrane), ali je u skladu s rezultatima dobivenim u drugim radovima [10, 18].

Gusta NF90 membrana također ima visok faktor zadržavanja (87 %), koji je po vrijednosti bliži RO nego ostalim NF membranama. Visoka učinkovitost NF90 membrane je potrebna jer se, između ostalog, koristi za uklanjanje soli iz otopina [19]. Dolar i sur. (2012) [20] su također istaknuli sličnost NF90 membrane s RO membranama, a ona proizlazi iz njihove strukture. NF90 i RO membrane izrađene su od aromatskog poliamida te imaju pore manjih dimenzija.

Ostale NF membrane izrađene su od polipiperazina, zbog čega imaju rahlu i otvoreniju strukturu [2, 19]. Zbog toga se od rahlih NF membrana očekuje znatno slabije zadržavanje jednovalentnih soli, odnosno manje od 50% [1]. U skladu s time za rahle membrane NF i NF270 dobivene su niske vrijednosti faktora zadržavanja natrijevog klorida (58 % odnosno 39 %).

4.3. VRP krivulje

4.3.1. Izračun VRP krivulja i efektivnog broja pora

Porozna struktura membrana određena je „SF-PF“ modelom. VRP krivulje dobivene su određivanjem fluksa otopina i faktora zadržavanja referentnih tvari (markera), koji su dani pri ispitivanim pH vrijednostima u tablicama 7– 9. Srednje pH vrijednosti iznose 4,02 (S.D. = 0,01), 7,00 (S.D. = 0,02) i 9,97 (S.D. = 0,09).

Membrane se značajno razlikuju prema vrijednostima fluksa permeata i faktora zadržavanja. Hilal i sur. [21] pokazali su da rahla NF270 membrana ima veću poroznost i veličinu pora u usporedbi s gustom NF90 membranom, zbog čega je za očekivati veći fluks i niže faktore zadržavanja. Uspoređujući NF membrane međusobno, vidljivo je da rahla NF270 membrana ima najmanje zadržavanje i najveći fluks permeata, koji je pri nekim ispitivanjima dvostruko veći od fluksa NF i NF90 membrana, što je dobiveno i u drugim radovima [2, 11].

Pri svim ispitivanjima XLE membranom je dobiven otprilike dvostruko veći fluks nego BW30 membranom, koja ima najmanji fluks. Dolar (2009) [2] je pokazao da fluks permeata za membrane sličnih poroznih karakteristika ovisi o efektivnom broju pora. U radovima [2, 11] XLE membranom su dobivene veće vrijednosti fluksa od ostalih RO membrana zbog postojanja najvećeg efektivnog broja pora u površinskom selektivnom sloju. XLE membrana pri svim ispitivanjima ima najviše vrijednosti faktora zadržavanja svih markera. UTC-70HA i BW30 membrane pri svim ispitivanjima imaju sličan fluks, no on je u slučaju BW30 membrane uvijek nešto manji. Također, membrana BW30 gotovo uvijek ima nešto više faktore zadržavanja od UTC-70HA membrane, kojom su dobivene slične vrijednosti kao gustom NF90 membranom.

Iz tablica 7 – 9 je vidljivo da su za pojedinačne membrane, uz iznimku membrane NF270 pri pH 10, vrijednosti fluksa i faktora zadržavanja većih molekula pri svim ispitivanim pH vrijednostima relativno konstanti. Međutim, za relativno manje molekule postoje veće razlike u vrijednostima fluksa i zadržavanja među ispitivanim pH vrijednostima. Za RO membrane navedene razlike su značajne kod najmanjih markera, etanola i 1,3-trimetilen oksida, a za NF membrane također kod nešto većih 1,3-dioksolana i 1,4-dioksana.

Tablica 7. Vrijednosti fluksa, protoka i faktora zadržavanja markera pri pH 4

Membrane	UTC-70HA	BW30	XLE	NF	NF90	NF270
Etanol, pH = 4,01						
$J / \text{L m}^{-2} \text{h}^{-1}$	59,97	48,78	103,64	94,84	112,99	170,24
$\text{PR} / \text{g h}^{-1}$	65,97	53,66	114,01	104,33	124,28	187,26
$R_f / \%$	12,53	16,75	20,33	5,39	11,11	4,48
1,3-trimetilen oksid, pH = 4,03						
$J / \text{L m}^{-2} \text{h}^{-1}$	57,56	46,95	98,18	91,43	106,87	163,03
$\text{PR} / \text{g h}^{-1}$	63,32	51,64	108,00	100,57	117,55	179,34
$R_f / \%$	28,33	33,42	34,14	14,24	19,96	11,73
1,3-dioksolan, pH = 4,03						
$J / \text{L m}^{-2} \text{h}^{-1}$	58,90	47,49	99,35	89,32	104,15	161,67
$\text{PR} / \text{g h}^{-1}$	64,79	52,23	109,28	98,25	114,56	177,83
$R_f / \%$	29,51	37,32	39,53	13,18	18,98	8,31
1,4- dioksan, pH = 4,02						
$J / \text{L m}^{-2} \text{h}^{-1}$	52,77	41,93	85,84	84,07	87,06	150,22
$\text{PR} / \text{g h}^{-1}$	58,04	46,12	94,43	92,48	95,77	165,25
$R_f / \%$	76,66	80,86	88,36	28,02	72,89	24,05
12-K-4, pH = 3,99						
$J / \text{L m}^{-2} \text{h}^{-1}$	50,33	40,16	81,53	82,19	78,87	145,47
$\text{PR} / \text{g h}^{-1}$	55,37	44,17	89,68	90,41	86,76	160,01
$R_f / \%$	88,88	93,65	97,68	88,03	94,93	85,14
15-K-5, pH = 4,01						
$J / \text{L m}^{-2} \text{h}^{-1}$	49,90	40,41	81,49	80,71	77,70	145,68
$\text{PR} / \text{g h}^{-1}$	54,89	44,45	89,64	88,78	85,47	160,25
$R_f / \%$	91,40	94,08	97,99	90,07	95,52	89,18
18-K-6, pH = 4,03						
$J / \text{L m}^{-2} \text{h}^{-1}$	51,69	42,31	83,05	82,38	80,49	145,23
$\text{PR} / \text{g h}^{-1}$	56,85	46,54	91,36	90,62	88,54	159,76
$R_f / \%$	89,53	94,78	97,77	94,80	95,31	92,17

Tablica 8. Vrijednosti fluksa, protoka i faktora zadržavanja markera pri pH 7

Membrane	UTC-70HA	BW30	XLE	NF	NF90	NF270
Etanol, pH = 7,02						
$J / \text{L m}^{-2} \text{h}^{-1}$	52,21	45,03	87,75	76,49	91,50	140,17
$\text{PR} / \text{g h}^{-1}$	57,43	49,53	96,52	84,14	100,65	154,19
$R_f / \%$	17,66	17,57	22,13	10,70	14,01	6,38
1,3-trimetilen oksid, pH = 7,00						
$J / \text{L m}^{-2} \text{h}^{-1}$	52,13	45,66	89,53	76,69	86,63	140,88
$\text{PR} / \text{g h}^{-1}$	57,35	50,22	98,48	84,36	95,29	154,97
$R_f / \%$	35,10	39,45	41,17	25,17	29,12	18,62
1,3-dioksolan, pH = 7,02						
$J / \text{L m}^{-2} \text{h}^{-1}$	52,00	44,90	86,91	75,63	88,95	140,73
$\text{PR} / \text{g h}^{-1}$	57,19	49,40	95,60	83,19	97,85	154,80
$R_f / \%$	35,70	37,08	42,32	17,98	29,72	14,24
1,4- dioksan, pH = 6,99						
$J / \text{L m}^{-2} \text{h}^{-1}$	51,59	44,30	85,68	80,52	87,70	143,88
$\text{PR} / \text{g h}^{-1}$	56,74	48,73	94,24	88,57	96,47	158,27
$R_f / \%$	78,49	79,31	87,90	40,36	75,59	28,49
12-K-4, pH = 6,97						
$J / \text{L m}^{-2} \text{h}^{-1}$	48,34	41,65	81,04	72,52	80,39	133,16
$\text{PR} / \text{g h}^{-1}$	53,18	45,82	89,14	79,77	88,43	146,48
$R_f / \%$	93,16	94,35	98,11	93,40	97,04	88,39
15-K-5, pH = 7,02						
$J / \text{L m}^{-2} \text{h}^{-1}$	47,26	40,77	80,03	69,11	78,74	131,30
$\text{PR} / \text{g h}^{-1}$	51,99	44,85	88,04	76,02	86,61	144,43
$R_f / \%$	93,22	94,43	98,44	92,99	97,34	91,37
18-K-6, pH = 7,00						
$J / \text{L m}^{-2} \text{h}^{-1}$	46,35	41,13	80,60	71,07	79,72	129,04
$\text{PR} / \text{g h}^{-1}$	50,98	45,25	88,67	78,18	87,69	142,94
$R_f / \%$	87,18	93,07	97,78	95,28	96,80	93,26

Tablica 9. Vrijednosti fluksa, protoka i faktora zadržavanja markera pri pH 10

Membrane	UTC-70HA	BW30	XLE	NF	NF90	NF270
Etanol, pH = 9,81						
$J / \text{L m}^{-2} \text{h}^{-1}$	52,38	42,78	83,27	87,52	85,01	163,37
$\text{PR} / \text{g h}^{-1}$	57,62	47,06	91,59	96,27	93,51	179,71
$R_f / \%$	16,23	18,99	25,05	8,49	17,63	9,12
1,3-trimetilen oksid, pH = 10,01						
$J / \text{L m}^{-2} \text{h}^{-1}$	50,50	42,53	82,15	81,07	83,34	147,18
$\text{PR} / \text{g h}^{-1}$	55,55	46,78	90,37	89,18	91,67	161,90
$R_f / \%$	28,37	36,21	42,89	22,06	32,72	12,66
1,3-dioksolan, pH = 10,00						
$J / \text{L m}^{-2} \text{h}^{-1}$	51,54	43,39	82,26	88,21	82,48	159,68
$\text{PR} / \text{g h}^{-1}$	56,69	47,73	90,49	97,03	90,73	175,64
$R_f / \%$	35,76	42,30	41,16	16,25	29,43	8,66
1,4- dioksan, pH = 9,97						
$J / \text{L m}^{-2} \text{h}^{-1}$	50,99	41,30	79,29	87,99	79,40	157,58
$\text{PR} / \text{g h}^{-1}$	56,08	45,43	87,22	96,79	87,34	173,34
$R_f / \%$	78,44	78,74	85,14	31,38	75,17	19,40
12-K-4, pH = 9,87						
$J / \text{L m}^{-2} \text{h}^{-1}$	47,13	39,42	76,86	74,00	73,67	132,37
$\text{PR} / \text{g h}^{-1}$	51,85	43,37	84,55	81,40	81,04	145,6
$R_f / \%$	93,23	94,20	97,97	86,76	96,72	74,19
15-K-5, pH=10,06						
$J / \text{L m}^{-2} \text{h}^{-1}$	46,48	39,79	76,08	77,94	72,35	136,59
$\text{PR} / \text{g h}^{-1}$	51,13	43,77	83,69	85,74	79,59	150,25
$R_f / \%$	92,81	93,48	98,15	85,30	96,56	67,14
18-K-6, pH = 10,06						
$J / \text{L m}^{-2} \text{h}^{-1}$	47,88	40,71	76,93	79,96	73,79	137,82
$\text{PR} / \text{g h}^{-1}$	52,67	44,78	84,62	87,95	81,17	151,61
$R_f / \%$	93,36	93,33	98,27	85,24	96,40	71,04

Verliefde i sur. (2008) [22] istaknuli su da je utjecaj pH vrijednosti na poroznost površinski selektivnog sloja značajan samo s najmanjim molekulama koje su blizu granične molekulske mase membrane, jer male promjene u veličini pora mogu uzrokovati velike promjene u zadržavanju. To je primjenjivo i na dobivene rezultate, jer je molekulska masa etanola i 1,3-trimetilen oksida dosta manja od MWCO RO membrana, a 1,3-dioksolana i 1,4-dioksana od MWCO NF membrana (vidjeti tablice 2 – 4).

Efektivan broj pora svih membrana pri ispitivanim pH vrijednostima dan je u tablici 10. Vidljivo je da se membrane značajno razlikuju prema efektivnom broju pora, koji za membrane pri svim pH vrijednostima opada u nizu: XLE, NF270, NF90, NF, UTC-70HA, BW30.

Rahla NF270 membrana ima veći efektivni broj pora od ostalih NF membrana, što objašnjava i najveće vrijednosti fluksa. Membrane BW30 i UTC-70HA imaju relativno sličan efektivni broj pora, ali je on ipak u slučaju membrane BW30 manji. To objašnjava slične vrijednosti fluksa permeata ovih dviju membrana, koji je u svim ispitivanjima za BW30 membranu nešto manji. XLE membrana ima značajno veći efektivni broj pora od svih membrana. U usporedbi s ostalim RO membranama taj broj je 4–5 puta veći, ovisno o pH vrijednosti. To objašnjava činjenicu da su XLE membranom dobivene puno veće vrijednosti fluksa permeata nego ostalim dvjema RO membranama.

Tablica 10. Efektivan broj pora ispitivanih membrana pri ispitivanim pH vrijednostima

Membrane		UTC-70HA	BW30	XLE	NF	NF90	NF270
$N \cdot 10^{-16} / \text{m}^{-2}$	pH = 4	1,204	1,115	5,707	1,277	2,442	3,778
	pH = 7	1,327	1,101	5,417	1,544	2,711	3,697
	pH = 10	1,243	1,085	4,802	1,526	2,819	3,769

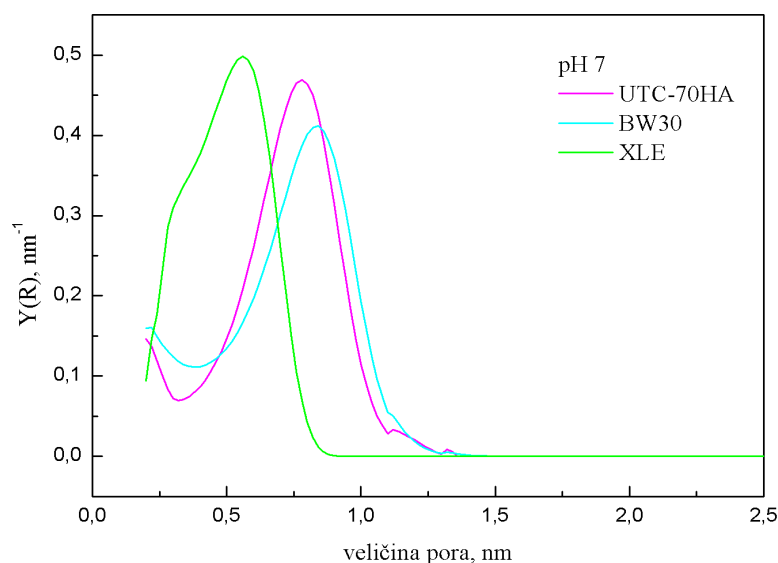
4.3.2. VRP krivulje RO membrana

VRP krivulje RO membrana pri pH 7 dane su slikom 5. Krivulje su unimodalne, s glavninom pora smještenom oko jednog glavnog maksimuma. Većina pora svih membrana manja je od 1 nm, što potvrđuje da su one tipične RO membrane [2].

U usporedbi s druge dvije ispitivane RO membrane, XLE membrana ima najmanje pore, tj. glavnina pora smještena je oko 0,56 nm, što se slaže s vrijednostima dobivenim u

drugim radovima [8, 9]. Visina maksimuma VRP krivulje XLE membrane je najveća, odnosno XLE membrana ima najveći efektivni broj pora. Glavnina pora UTC-70HA membrane smještena je oko 0,78 nm, a BW30 membrane oko 0,84 nm. Pomak u položaju maksimuma ovih dviju membrana je neznatan, ali je visina maksimuma VRP krivulje veća za UTC-70HA membranu. To znači da ona u usporedbi s BW30 membranom posjeduje veći efektivni broj pora skoro iste veličine, zbog čega je dobiven nešto veći fluks i manji faktori zadržavanja.

Iako su sve tri membrane pokazale zadovoljavajuće zadržavanje referentnih tvari (>90%), čija je molarna masa veća od 100 Da, najveće vrijednosti R_f dobivene su XLE membranom jer krivulja ima najviši maksimum na najmanjoj veličini pora. Drugim riječima, XLE membrana ima najveći broj najmanjih pora te je zbog toga pokazala najbolje zadržavanje, što je logično budući da je kod RO membrana dominantan mehanizam zadržavanja čestica po veličini [2].



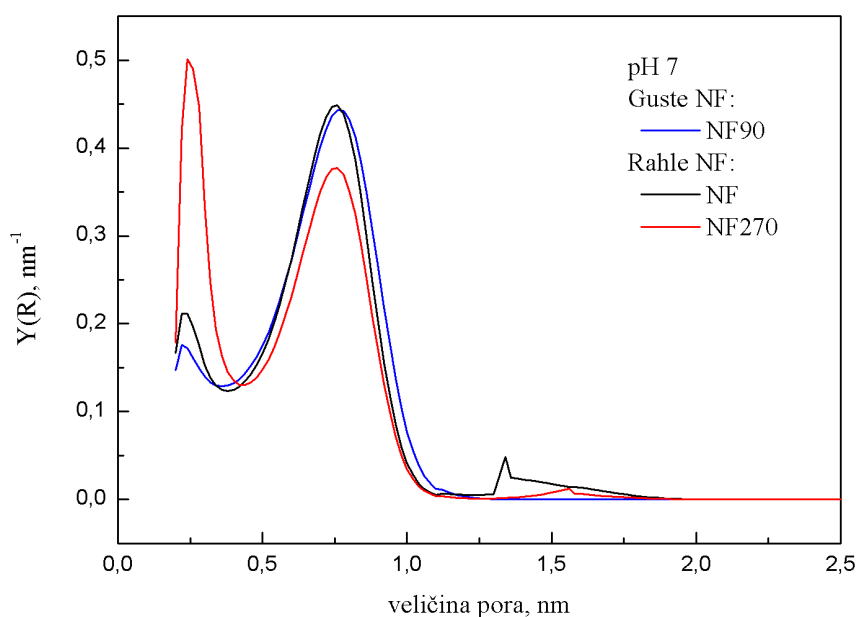
Slika 5. VRP krivulje RO membrana pri pH 7

4.3.3. VRP krivulje NF membrana

VRP krivulje NF membrana pri pH 7 dane su slikom 6. VRP krivulja guste NF90 membrane je unimodalna s glavinom pora smještenom oko 0,76 nm što se slaže s vrijednostima dobivenim u drugim radovima [8–12]. Dolar i sur. [10] uočili su sličnost VRP

krivulje NF90 membrane s krivuljama RO membrana koja objašnjava bliske vrijednosti faktora zadržavanja NF90 i UTC-70HA membrane.

Glavnina pora rahlih nanofiltracijskih membrana također je smještena oko 0,76 nm, ali razlika je što su njihove raspodjele bimodalne. NF membrana ima dodatni pik na veličini pora oko 1,34 nm, a NF270 membrana na veličini oko 1,56 nm. Slični rezultati prikazani su u radovima [8–12]. S obzirom na postojanje pora većih od 1 nm i velikog efektivnog broja pora NF270 membrane dobiveni su najveće vrijednosti fluksa i najniži faktora zadržavanja.



Slika 6. VRP krivulje NF membrana pri pH 7

4.3.4. VRP krivulje pri ispitivanim pH vrijednostima

4.3.4.1. VRP krivulje RO membrana

Slika 7. prikazuje VRP krivulje pojedinačnih RO membrana pri ispitivanim pH vrijednostima. Iz VRP krivulje UTC-70HA membrane vidljivo je da su pri pH 4 veličine pora grupirane oko najveće vrijednosti, tj. pik je smješten oko 0,84 nm. Pri pH vrijednostima 7 i 10 maksimumi raspodjele pokazuju prilično dobro poklapanje oko veličine 0,78 nm uz manju razliku u visini. VRP krivulje svih RO membrana trebale bi biti unimodalne [2], pa se dodatni pik pri pH 10 pripisuje eksperimentalnoj pogrešci pri određivanju faktora zadržavanja ili

vjerojatnije fluksa. Naime, u izračunu pojedine VRP krivulje koristi se set od 7 parova eksperimentalno određenih vrijednosti parametara, od kojih svaki može znatno utjecati na oblik dobivene krivulje.

VRP krivulje BW30 membrane pri pH vrijednostima 7 i 10 pokazuju vrlo dobro poklapanje s glavnom pora smještenom oko 0,84 odnosno 0,82 nm. Pri pH 4 maksimum raspodjele smješten je oko veličine 0,78 nm, a postojanje dodatnog pika uz isto obrazloženje se pripisuje eksperimentalnoj pogrešci.

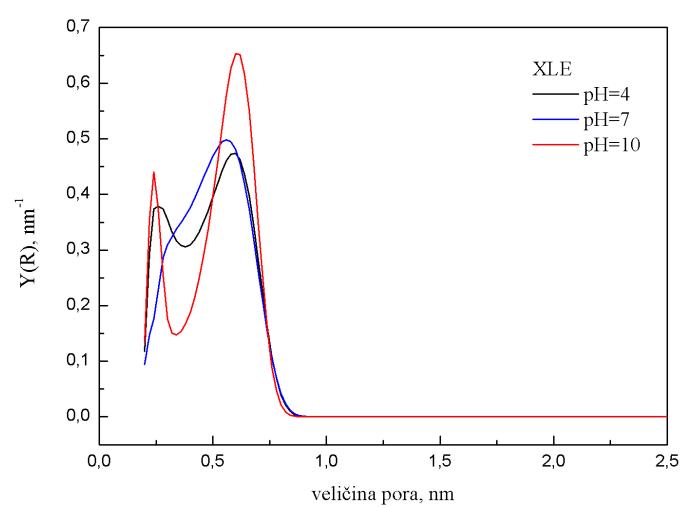
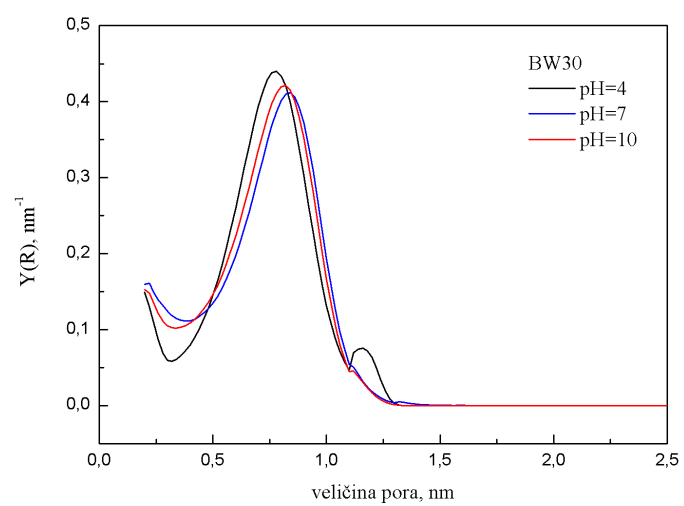
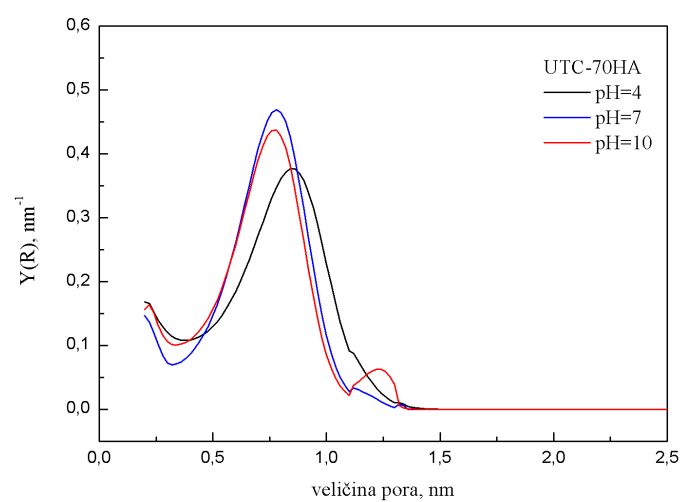
VRP krivulje XLE membrane pri svim pH vrijednostima pokazuju malu razliku u položaju maksimuma. Pri pH 7 smješten je oko 0,56 nm, a pri pH 4 i 10 oko 0,60 nm.

Za UTC-70HA membranu faktori zadržavanja manjih molekula su pri pH vrijednostima 7 i 10 bliski, što se može objasniti vrlo dobrim poklapanjem maksimuma raspodjele. Pri pH 4 vrijednosti zadržavanja su niže čak i za veće molekule markera, a razlog tomu je postojanje većih pora.

Za BW30 membranu faktori zadržavanja manjih molekula također su najmanji pri pH 4, a relativno ujednačeni pri višim pH vrijednostima. Ujednačenost rezultata pri pH 7 i 10 može se objasniti sličnim VRP krivuljama, a niže vrijednosti zadržavanja pri pH 4 postojanjem najvećeg efektivnog broja pora.

XLE membrana također je pokazala najslabije zadržavanje malih molekula pri pH 4, a najbolje pri pH 10. VRP krivulje pokazuju malu razliku u položaju maksimuma, stoga se različite performanse pripisuju promjeni u efektivnom broju pora. Sukladno određenim faktorima zadržavanja, pri pH 10 postoji najmanji, a pri pH 4 najveći efektivni broj pora.

Dakle, pri pH 4 je, u usporedbi s ostalim pH vrijednostima, dobiveno postojanje najvećih pora (UTC-70HA i XLE membrana) i/ili najvećeg efektivnog broja pora (BW30 i XLE membrana). U skladu s time su pri pH 4 za sve membrane dobivene najveće vrijednosti fluksa permeata i najmanje vrijednosti faktora zadržavanja, dok su pri pH 7 i 10 vrijednosti relativno ujednačene odnosno neznatno su bolje pri pH 10.



Slika 7. VRP krivulje RO membrana pri ispitivanim pH vrijednostima

4.3.4.2. VRP krivulje NF membrana

Slika 8. prikazuje VRP krivulje pojedinačnih NF membrana pri ispitivanim pH vrijednostima. Za rahlu NF membranu pri pH 7 i 10 centri grupiranja pora nalaze se na veličini 0,76 nm. Pri pH 7 dodatni pik je smješten na veličini oko 1,34 nm, a pri pH 10 oko 1,56 nm. Pri pH 4 maksimum raspodjele smješten je oko veličine 0,82 nm, a dodatni pik je vrlo širok i smješten je u rasponu 1,30 – 2,34 nm.

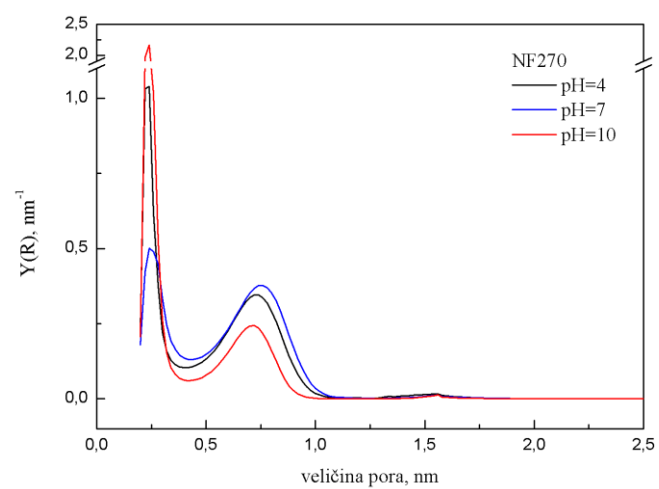
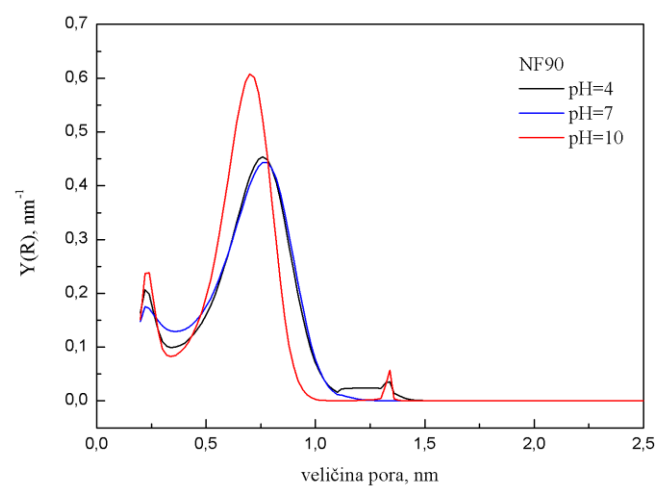
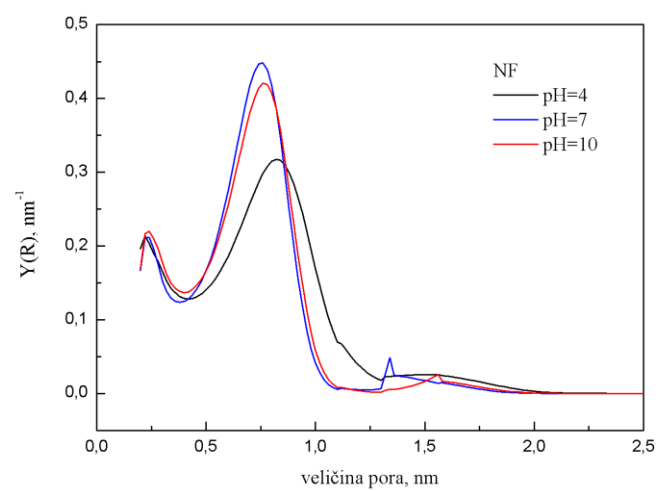
Kod rahle NF270 membrane pri pH 4 postoji najveći efektivni broj pora, a centar grupiranja smješten je na veličini 0,74 nm. Pri pH 7 i 10 maksimumi raspodjele smješteni su na 0,76 odnosno 0,72 nm. Sve tri VRP krivulje prikazuju postojanje manje količine pora smještenih oko veličine 1,56 nm.

Pri pH vrijednostima 4 i 7 maksimumi VRP krivulje guste NF90 membrane pokazuju vrlo dobro poklapanje oko veličine 0,76 nm, a pri pH 10 glavnina pora smještena je oko 0,70 nm. Osim što je maksimum smješten na najmanjoj veličini, raspodjela pri pH 10 je viša, odnosno postoji najveći efektivni broj najmanjih pora. U drugim radovima [8–12] za NF90 membranu dobivena je unimodalna VRP krivulja, stoga se postojanje dodatnog pika pri pH 4 i 10 pripisuje eksperimentalnoj pogrešci.

Za rahlu NF membranu faktori zadržavanja manjih molekula su najveći pri pH 7, a najmanji pri pH 4. Najbolja performansa NF membrane pri pH 7 u skladu je s VRP krivuljom koja u tim uvjetima prikazuje postojanje maksimuma na 0,76 nm a dodatnog pika na 1,34 nm, što je manje nego pri ostalim pH vrijednostima.

I za drugu rahlu NF270 membranu R_f manjih molekula najveći su pri pH 7, a najmanji pri pH 4. Najveće vrijednosti fluksa i najslabija zadržavanja pri pH 4 pripisuju se postojanju najvećeg efektivnog broja pora ($N = 3,78 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-2}$).

Gusta NF90 membrana pokazala je najbolje zadržavanje manjih molekula pri pH 10, što se može objasniti maksimumom na veličini pora 0,70 nm, što je manje nego pri pH 4 i 7. Membrana najslabije zadržava manje molekule pri pH 4 jer tada postoji najveći efektivni broj većih pora.



Slika 8. VRP krivulje NF membrana pri ispitivanim pH vrijednostima

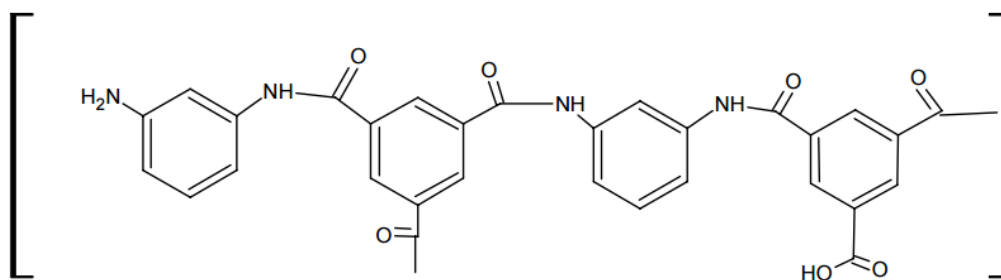
Dakle, pri pH 4 je, u usporedbi s ostalim pH vrijednostima, dobiveno postojanje najvećih pora (NF i NF90 membrana) ili najvećeg efektivnog broja pora (NF270 membrana). U skladu s time su pri pH 4 dobivene najveće vrijednosti fluksa permeata i najmanje vrijednosti faktora zadržavanja relativno manjih molekula. Pri vrijednostima pH 7 i 10 vrijednosti fluksa su manje, a faktora zadržavanja veće.

Verliefde i sur. (2005) [22] objasnili su da je pri nižim pH vrijednostima permeabilnost većine nanofiltracijskih membrana veća zbog nepostojanja elektrostatskog odbijanja među aktivnim grupama površinskog selektivnog sloja. Pri višim pH vrijednostima elektrostatska odbijanja među aktivnim grupama uzrokuju bubrenje membrana, što rezultira sužavanjem pora i očituje se kroz smanjenje fluksa i povećanje faktora zadržavanja.

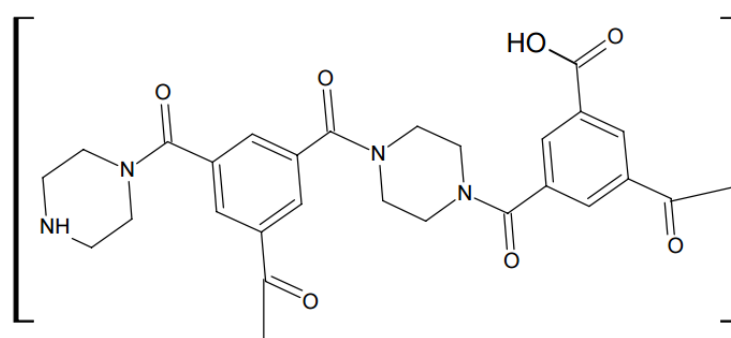
Childress i Elimelech (2000) [16] proširili su takva zapažanja ispitivanjem zadržavanja i fluksa u rasponu pH vrijednosti 3 – 9. Iznijeli su sistematičniji prikaz odnosa između pH vrijednosti i naboja membrane. Naime, selektivni sloj ispitivane membrane sadrži amino i karboksilne skupine. Pri višim pH vrijednostima karboksilne skupine su deprotonirane, a pri nižim pH vrijednostima amino skupine su protonirane. U oba slučaja, elektrostatska odbijanja među nabijenim molekulama uzrokuju sakupljanje pora ili šupljina, što rezultira boljim zadržavanjem. Međutim, u izoelektričnoj točki membrane, odnosno pri pH vrijednosti u kojoj je zeta naboj selektivnog sloja nula, elektrostatska odbijanja ne postoje pa se pore ne sužavaju, stoga je zadržavanje najmanje, a fluks najveći [23]. Za membranu pri tim uvjetima izoelektrična točka bila je pri pH 5 stoga su ispod, a pogotovo iznad te vrijednosti dobivena znatno bolja zadržavanja.

Takvo objašnjenje može se proširiti na RO i NF membrane ispitivane u ovom radu. Površinski selektivan sloj NF90 i RO membrana je na bazi aromatskog poliamida (slika 9.), a NF i NF270 membrana na bazi polipiperazina (slika 10.).

Aromatski poliamid se dobiva u reakciji 1,3-benzendiamina (m-fenilendiamina) u vodenoj otopini s trimezol kloridom (1,3,5-benzentrikarbonil klorid) u organskom otapalu. Monomeri amina i kiselina klorida su aromatski, a trostruke –COCl grupe u trimezol kloridu omogućavaju da potpuno aromatska poliamidna membrana bude visoko umrežena, čime je osiguran visok stupanj uklanjanja soli NF90 i RO membranama. Polipiperazin je dobiven reakcijom monomera alifatskog amina piperazina i aromatskog trimezol klorida, a od njega izrađene membrane tipično imaju manju selektivnost od potpuno aromatskih membrana [3]. To objašnjava niže faktore zadržavanja rahlih membrana, NF i NF270.



Slika 9. Približna struktura potpuno aromatiziranog poliamida zasnovanog na trimezol kloridu i 1,3-benzendiaminu



Slika 10. Približna struktura poliaromatskog poliamida polipiperazina zasnovanog na trimezol kloridu i piperazinu

U oba prikaza vidljivo je postojanje karboksilne i amino skupine. To su ionizirajuće skupine pa njihov dominantni oblik ovisi o pH vrijednosti. U prisustvu otopine jake anorganske baze (NaOH) karboksilne skupine u selektivnom sloju membrane se deprotoniraju ($-\text{COOH} \rightarrow -\text{COO}^-$). U prisustvu otopine jake anorganske kiseline (HCl) amino skupine se protoniraju ($-\text{NH}_2 \rightarrow -\text{NH}_3^+$).

Postojanje istovrsnih naboja u selektivnom sloju membrane uzrokuje elektrostatska odbijanja. To rezultira zauzimanjem proširenije lančane strukture i konačno sužavanjem pora i šupljina [16]. Elektrostatska odbijanja uslijed deprotoniranja karboksilne skupine objašnjavaju VRP krivulje dobivene u ovom radu pri pH 7 i 10. Kako je ranije pokazano, ispitivane RO i NF membrane u tim uvjetima imaju najmanje pore i/ili najmanji broj pora te najveće faktore zadržavanja.

U literaturi [15, 23–25] su pronađene vrijednosti izoelektričnih točaka nekih membrana korištenih u ovom radu. Tako membrana NF270 ima izoelektričnu točku oko vrijednosti pH 3, a BW30 i NF90 pri pH vrijednostima 4,2 odnosno 4,3. Za ostale membrane

nisu pronađene egzaktnosti, ali vrijedi da se izoelektrična točka većine RO i NF membrana nalazi u rasponu pH vrijednosti 3 – 6 [23]. To je također u skladu s dobivenim VRP krivuljama pri pH 4. Ispitivane RO i NF membrane pri pH 4 pokazale su postojanje većeg broja većih pora nego pri ostalim pH vrijednostima, iz čega se može zaključiti da je vrijednost pH 4 bliska vrijednosti izoelektrične točke membrane.

Iz izloženog slijedi da pH vrijednost utječe na poroznost selektivnog površinskog sloja membrana, što je vidljivo iz izračunatog efektivnog broja pora i VRP krivulja. Bolja separacija neutralnih organskih molekula postiže se s gustom NF90 i RO membranama pri pH 10, a rahlim membranama NF i NF270 pri pH 7, jer tada dolazi do sužavanja pora uslijed elektrostatskih odbijanja skupina. Pri vrijednosti pH 4 karboksilne skupine nisu deprotonirane, a amino skupine nisu ili su slabo protonirane, stoga su pore najšire i zadržavanja najslabija. Zbog toga je separacije manjih neutralnih organskih molekula bolje voditi pri višim pH vrijednostima.

5. ZAKLJUČAK

U ovom radu je ispitivan utjecaj pH vrijednosti 4, 7 i 10 na VRP krivulje RO (UTC-70HA, BW30, XLE) i NF (NF, NF90, NF270) membrana. Pomoću eksperimentalno određenih vrijednosti fluksa permeata i faktora zadržavanja objašnjena je poroznosti membranskih struktura.

Dobivene su značajne razlike između VRP krivulja RO i NF membrana, koje upućuju na različitu poroznost površinskog selektivnog sloja ispitivanih membrana. Membrane UTC-70HA, BW30 i XLE imaju unimodalne VRP krivulje s maksimumom smještenim u rasponu 0,56 – 0,84 nm. To potvrđuje da su one tipične RO membrane, budući da je većina pora manja od 1 nm. Gusta NF90 membrana također ima unimodalnu VRP krivulju s maksimumom unutar navedenog raspona, što ju prema raspodjeli čini sličijom RO membranama. Rahle NF i NF270 membrane imaju bimodalne VRP krivulje s glavinom pora smještenom u rasponu 0,72 – 0,82 nm i dodatnim pikom u rasponu 1,30 – 2,34 nm.

Manje razlike dobivene su analizom VRP krivulja pojedinačnih membrana pri ispitivanim pH vrijednostima. Uočeno je da su maksimumi VRP krivulja smješteni na veličini:

- 0,84 nm pri pH 4 te 0,78 nm pri pH 7 i 10 za UTC-70HA membranu,
- 0,78 nm pri pH 4, 0,84 nm pri pH 7 te 0,82 nm pri pH 10 za BW30 membranu,
- 0,56 nm pri pH 7 te 0,60 nm pri pH 4 i 10 za XLE membranu,
- 0,76 nm pri pH 4 i 7 te 0,70 nm pri pH 10 za gustu NF90 membranu,
- 0,76 nm pri pH 7 i 10 (uz dodatni pik na 1,34 nm odnosno 1,56 nm) te 0,82 nm pri pH 4 (uz dodatni pik u rasponu 1,30 – 2,34 nm) za rahlu NF membranu i
- 0,74 nm pri pH 4, 0,76 nm pri pH 7 te 0,72 nm pri pH 10 (uz dodatni pik na 1,56 nm pri svim pH) za rahlu NF270 membranu.

Iz dobivenog se može zaključiti da pri ispitivanim pH vrijednostima dolazi do blagih promjena u poroznosti površinskog selektivnog sloja membrana. U usporedbi s pH vrijednostima 7 i 10, pri pH 4 je dobiveno postojanje većih pora (za UTC-70HA, XLE, NF i NF90 membranu) i/ili većeg efektivnog broja pora (za BW30, XLE i NF270 membranu). Manje pore i manji efektivni broj pora pri pH vrijednostima 7 i 10 pripisuju se sužavanju pora do kojeg dolazi uslijed elektrostatskih odbijanja među negativno nabijenim deprotoniranim karboksilnim skupinama unutar površinskog selektivnog sloja.

Također se može zaključiti da promjene u poroznosti prvenstveno igraju ulogu pri zadržavanju relativno malih molekula markera, tj. onih molekula koje su manje od MWCO pojedinih membrana.

6. POPIS SIMBOLA I OZNAKA

A – površina (cm^2)

B – veličina karakteristična za membranu, ovisi o svojstvima membrane te međudjelovanju membrane i komponentata otopine

c – molarna koncentracija (mol L^{-1})

D_{eff} – efektivni promjer molekule (nm)

E – električni potencijal (V)

J – fluks ($\text{L m}^{-2} \text{h}^{-1}$)

k – korekcijski faktor viskoznosti i gustoće na 25 °C

m – masa permeata (g)

MF – mikrofiltracija

MWCO – granična molekulska masa komponente (Da)

N – efektivni broj pora (m^{-2})

NF – nanofiltracija

p – tlak (bar)

pH vrijednost – negativni logaritam koncentracije vodikovih iona

PR – protok (g h^{-1})

R_f – koeficijent zadržavanja (%)

RO – reverzna osmoza

T – temperatura (°C)

t – vrijeme sakupljanja permeata (h)

UF – ultrafiltracija

UOU – ukupni organski ugljik (mg C L^{-1})

VRP – veličinska raspodjela pora

γ – masena koncentracija (mg L^{-1})

γ_{izl} – masena koncentracija permeata (mg L^{-1})

γ_{ul} – masena koncentracija ulazne otopine (mg L^{-1})

Δ – razlika, delta

Π – osmotski tlak (bar)

ρ – gustoća (kg m^{-3})

7. LITERATURA

- [1] Mulder, M., Basic Principles of Membrane Technology, Kluwer Academic Publ., Dordrecht, 1996, str. 161–302.
- [2] Dolar, D., Utjecaj poroznosti i ostalih karakteristika NF/RO membrana na njihovu separacijsku djelotvornost pri obradi voda, Doktorski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2009.
- [3] Košutić, K., Membranske tehnologije obrade vode, zbirka nastavnih tekstova, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, str. 32 – 108.
- [4] Košutić, K., Fizikalna kemija, nastavni tekstovi za studente Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, str. 148.
- [5] Košutić, K., Kaštelan-Kunst, L., Kunst, B., Porosity of some commercial reverse osmosis and nanofiltration polyamide thin-film composite membranes, J. Membr. Sci. **168** (2000) 101–108.
- [6] Dražević, E., Prijenos neioniziranih organskih tvari kroz reverzno osmotske i nanofiltracijske membrane, Doktorski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2014.
- [7] Williams, M. E., A Review of Reverse Osmosis Theory, EET Corporation and Williams Engineering Services Company Inc., Harriman, TN, 2003.
- [8] Košutić, K., Dolar, D., Kunst, B., On experimental parameters characterizing the reverse osmosis and nanofiltration membranes' active layer, J. Membr. Sci. **282** (2006) 109–114.
- [9] Košutić, K., Dolar, D., Ašperger, D., Kunst, B., Removal of antibiotics from a model wastewater by RO/NF membranes, Sep. Purif. Technol. **53** (2007) 244–249.
- [10] Dolar, D., Vuković, A., Ašperger, D., Košutić, K., Efficiency of RO/NF membranes at the removal of veterinary antibiotics, Water Sci. Technol. **65** (2012) 317–323.

- [11] Dolar, D., Vuković, A., Ašperger, D., Košutić, K., Effect of water matrices on removal of veterinary pharmaceuticals by nanofiltration and reverse osmosis membranes, *J. Environ. Sci.*, **23** (2011) 1299–1307.
- [12] Nghiem, L. D., Removal of emerging trace organic contaminants by nanofiltration and reverse osmosis, PhD thesis, School of Civil, Mining and Environmental Engineering, University of Wollongong, Wollongong, 2005.
- [13] Hilal, N., Al-Zoubi, H., Darwish, N. A., Mohammad, A. W., Characterisation of nanofiltration membranes using atomic force microscopy, *Desalination*, **177** (2005) 187–199.
- [14] Drewes, J. E., Bellona, C., Martsa, M., The effect of organic membrane fouling on the properties and rejection characteristics of nanofiltration membranes, *Sep. Purif. Technol.* **74** (2010) 44–54.
- [15] Schäfer, A. I., Richards, L. A., Vuachère, M., Impact of pH on the removal of fluoride, nitrate and boron by nanofiltration/reverse osmosis, *Desalination* **261** (2010) 331–337.
- [16] Childress, A. E., Elimelech, M., Relating nanofiltration membrane performance to membrane charge (electrokinetic) characteristics, *Environ. Sci. Technol.* **34** (2000) 3710–3716.
- [17] Nghiem, L. D., Kha, L. T., Chivas, A. R., Coupling effects of feed solution pH and ionic strength on the rejection of boron by NF/RO membranes, *Chem. Eng. J.* **168** (2011) 700–706.
- [18] Nghiem, L. D., Simon, A., Le-Clech, P., Khan, S. J., Drewes, J. E., Effects of membrane degradation on the removal of pharmaceutically active compounds (PhACs) by NF/RO filtration processes, *J. Membr. Sci.*, **340** (2009) 16–25.
- [19] <http://www.dow.com/en-us/water-and-process-solutions/products/reverse-osmosis> (pristup 8. rujna 2016.).
- [20] Dolar, D., Pelko, S., Košutić, K., Horvat, A. J. M., Removal of anthelmintic drugs and their photodegradation products from water with RO/NF membranes, *Process Saf. Environ.*, **90** (2012) 147–152.

- [21] Hilal, N., Al-Abri, M., Al-Hinai, H., Abu-Arabi, M., Characterization and retention of NF membranes using PEG, HS and polyelectrolytes, *Desalination* **221** (2008) 284–293.
- [22] Verliefde, A. R. D., Cornelissen, E. R., Heijman, S. G. J., Verberk, J. Q. J. C., Amy, G. L., Van der Bruggen, B., van Dijk, J. C., The role of electrostatic interactions on the rejection of organic solutes in aqueous solutions with nanofiltration, *J. Membr. Sci.* **322** (2008) 52–66.
- [23] Petrinić, I., Pušić, T., Mijatović, I., Simončić, B., Šostar Turk, S., Characterization of Polymeric Nanofiltration Membranes, *Kem. Ind.* **56** (11) 561–567 (2007).
- [24] Lin, Y.-L., Chiang, P.-C., Chang, E.-E., Removal of small trihalomethane precursors from aqueous solution by nanofiltration, *J. Hazard. Mater.* **146** (2007) 20–29.
- [25] Simon, A., Price, W.E., Nghiem, L.D., Influence of formulated chemical cleaning reagents on the surface preoperties and separation efficieny of nanofiltration membranes, *J. Membr. Sci* **432** (2013) 73-82.

8. ŽIVOTOPIS

Rođena sam 22. ožujka 1992. u Zagrebu. Osnovnoškolsko obrazovanje završila sam u OŠ Petar Zrinski, a srednjoškolsko u Klasičnoj gimnaziji u Zagrebu. Od akademske godine 2013./2014. pohađam Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, sveučilišni preddiplomski studij Ekoinženjerstvo. Tijekom treće godine bila sam demonstrator na kolegiju Fizikalna kemija, a tijekom druge i treće na kolegiju Analitička kemija.